

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-331174

(43)Date of publication of application : 19.12.1995

(51)Int.Cl.

C09D183/04
C09D201/06

(21)Application number : 06-126582

(71)Applicant : NIPPON PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 08.06.1994

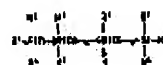
(72)Inventor : OGAKI ATSUSHI
OSUGI KOJI
TANABE HISANORI
NISHIMURA YOSHIRO

(54) COATING RESIN COMPOSITION

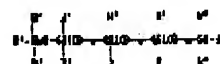
(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a coating resin compsn. capable of forming a coating film improved in stain resistance while maintaining generally required coating film properties such as weatherability by blending a specific silicone compd. with a hydroxyl group-contg. resin and a cross-linking agent having a functional group reactive with a hydroxyl group.

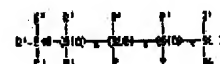
CONSTITUTION: A silicone compd. (A) of the structural formula I, II, III or IV [wherein A is of the formula V, VI or VII; B is of the formula VIII; X is 3-acryloyloxypropyl or 3-methacryloyloxypropyl; Y is -COOH, -SO₃H, or NR₂ (wherein R₂ is an org. residue); R₁ is aryl, aralkyl, or 1-6C alkyl; 1≤a≤20; 0.5≤b≤3; 1≤c≤10; and 0<d≤6] is blended with at least one hydroxyl group-contg. resin (B) (e.g. an acrylic resin) contg. functional groups, with at least part of which the component (A) can form a salt; and a cross-linking agent. The (A):(B) mixing wt. ratio is 3:97 to 70:30. Any cross-linking agent can be used in so far as it contains a functional group reactive with a hydroxyl group. Examples of the cross-linking agent include polyisocyanate compds.



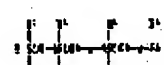
I



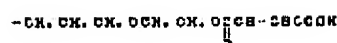
II



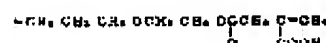
III



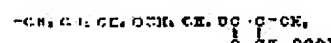
IV



V



VI



VII

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-331174

(43) 公開日 平成7年(1995)12月19日

(51) IntCl.⁸

C 0 9 D 183/04

201/06

識別記号

PMU

PDL

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平6-126582

(22) 出願日 平成6年(1994)6月8日

(71) 出願人 000230054

日本ペイント株式会社

大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号

(72) 発明者 大垣 教

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペ
イント株式会社内

(72) 発明者 大杉 宏治

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペ
イント株式会社内

(72) 発明者 田辺 久記

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペ
イント株式会社内

(74) 代理人 弁理士 松本 武彦 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塗料用樹脂組成物

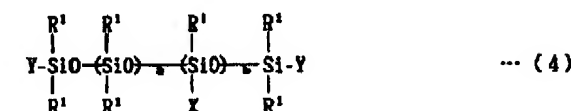
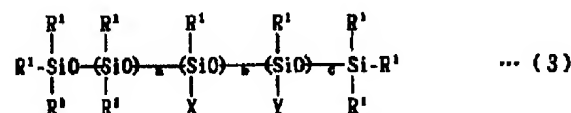
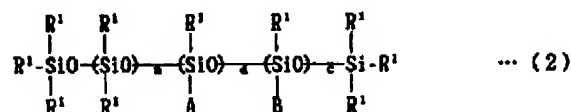
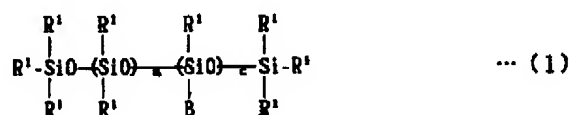
(57) 【要約】

【目的】 耐候性等の一般的に要求される塗膜特性を維持しつつ、塗膜の耐汚染性を高める。

【構成】 塗料用樹脂組成物は、下記の平均組成式

(1)、(2)、(3) 及び (4) で示されるシリコン化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種のシリコン化合物と、水酸基含有樹脂と、水酸基と反応可能な官能基を有する架橋剤とを含んでいる。ここで、シリコン化合物は、少なくとも一部が水酸基含有樹脂の一部と結合していて、シリコン化合物及び水酸基含有樹脂のうちの少なくとも1つは、それに含まれる官能基の少なくとも一部が塩を形成している。

【化1】

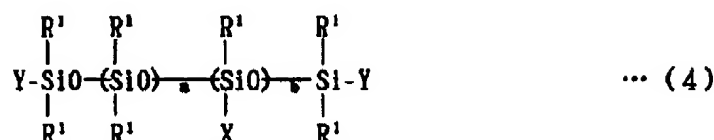
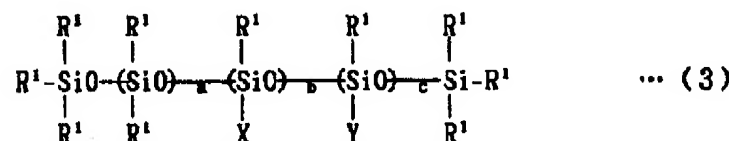
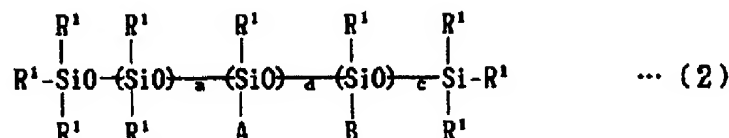
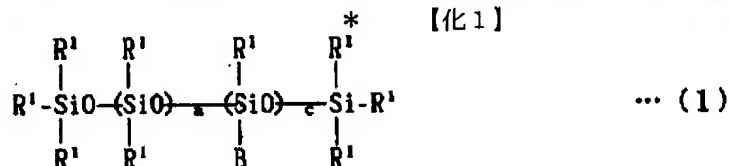


【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の平均組成式(1)、(2)、(3)及び(4)で示されるシリコン化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種のシリコン化合物と、水酸基含有樹脂と、

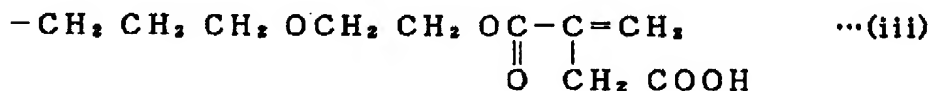
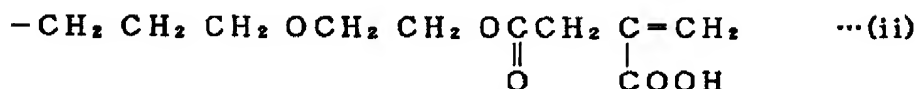
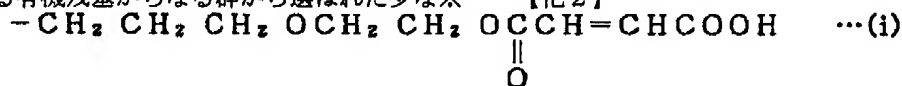
* 水酸基と反応可能な官能基を有する架橋剤とを含み、前記シリコン化合物及び前記水酸基含有樹脂のうちの少なくとも1つは、それに含まれる官能基の少なくとも一部が塩を形成している、塗料用樹脂組成物。

【化1】



(上記式中、Aは、下記の化学式(i)、(ii)及び(iii)で示される有機残基からなる群から選ばれた少なくとも1種の有機残基であり、

【化2】



Bは $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ であり、Xは3-アクリロキシプロピル基または3-メタクリロキシプロピル基であり、Yは $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 及び $-\text{NR}^2$ (R^2 は有機残基) からなる群から選ばれた少なくとも1種の基を含む1価の置換基であり、 R^1 はアリール基、アラルキル基または炭素数1~6のアルキル基であり、a、b、c及びdはそれぞれ下記の範囲の繰り返し単位数である。)

$$1 \leq a \leq 20$$

$$0.5 \leq b \leq 3$$

$$1 \leq c \leq 10$$

$$0 < d \leq 6$$

【請求項2】 前記シリコン化合物の一部が前記水酸基含有樹脂の一部と結合してシリコン変性樹脂を形成している、請求項1に記載の塗料用樹脂組成物。

【請求項3】 前記シリコン化合物の全部が前記水酸基含有樹脂の一部と結合してシリコン変性樹脂を形成している、請求項1に記載の塗料用樹脂組成物。

【請求項4】 前記水酸基含有樹脂は、水酸基価が20~300である、請求項1から3までのいずれかに記載の塗料用樹脂組成物。

【請求項5】 前記シリコン化合物(A)と前記水酸基含有樹脂(B)との混合比率A:Bが重量比率で3:9

7~70:30である、請求項1から4までのいずれか

に記載の塗料用樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

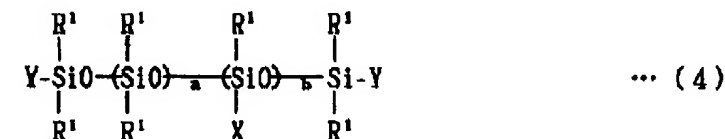
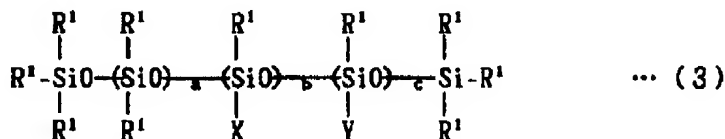
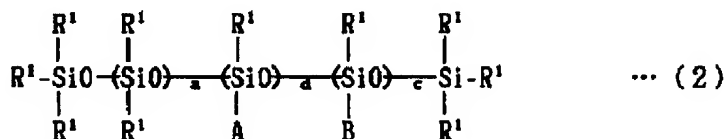
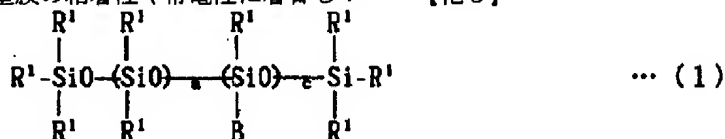
【産業上の利用分野】本発明は、樹脂組成物、特に、塗料用樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術とその課題】たとえば、建築物の外壁を保護するための塗膜は、高い耐久性及び耐候性が求められている。このような塗膜を実現するための塗料用樹脂として、多量のシリコン樹脂を含むものが知られている。たとえば、特開平 2-64181 号公報には、アルコール性水酸基含有ポリオルガノシロキサン樹脂をアクリル樹脂やポリエステル樹脂に導入した塗料用樹脂が示されている。

【0003】ところで、上述の塗膜は、耐久性及び耐候性と共に塗膜の美観を維持するための機能としての耐汚染性が要求されている。一般に、塗膜の耐汚染性は、塗膜の粘着性や帯電性と密接に関係していると考えられているので、これらの要因に着目して塗膜の耐汚染性を改善する試みがなされている。具体的には、塗膜の硬度を高めて塗膜の粘着性を低下させ、塗膜に対する汚染物の付着を物理的に抑制する構成や、アルカリ金属スルホニウム塩のような親水化剤を塗料に混ぜて塗膜の帯電性を低下させ、静電気による汚染物の付着を抑制する構成等が提案されている。

【0004】ところが、塗膜の粘着性や帯電性に着目し*



【0008】ただし、上記式中、Aは下記の化学式 (i)、(ii) 及び (iii) で示される有機残基からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の有機残基であり、

* て塗膜の耐汚染性を改善しようとする、塗膜の耐候性、付着性、可撓性等の一般的な塗膜性能が損なわれることが多い。たとえば、塗膜硬度を高めると塗膜の可撓性が低下し、親水化剤により塗膜の帯電性を低下させると、塗料に加えた親水化剤のために塗膜の耐候性や付着性が低下する。したがって、塗膜に要求される一般的な特性を維持しながら同時に耐汚染性を改善するのは困難である。

【0005】なお、塗膜の表面粗さを調整することにより耐汚染性を改善する手段も提案されているが、これは塗膜の汚染状況を目立たなくしているだけなので、耐汚染性の本質的な改善技術にはなり得ない。本発明の目的は、耐候性等の一般的に要求される塗膜特性を維持しつつ塗膜の耐汚染性を改善することにある。

【0006】

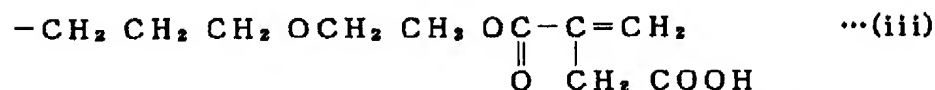
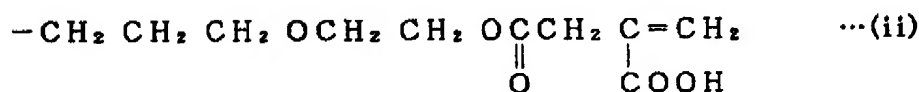
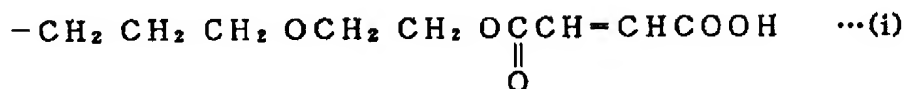
【課題を解決するための手段】本発明の塗料用樹脂組成物は、シリコン化合物と、水酸基含有樹脂と、水酸基と反応可能な官能基を有する架橋剤とを含んでいる。シリコン化合物は、下記の平均組成式 (1)、(2)、(3) 及び (4) で示されるシリコン化合物からなる群から選ばれた少なくとも 1 種のものである。また、シリコン化合物及び水酸基含有樹脂のうちの少なくとも 1 つは、それに含まれる官能基の少なくとも一部が塩を形成している。

【0007】

【化 3】

【0009】

【化 4】



【0010】Bは $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ であり、Xは3-アクリロキシプロピル基または3-メタクリロキシプロピル基であり、Yは $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 及び $-\text{NR}^2$ (R^2 は有機残基) からなる群から選ばれた少なくとも1種の基を含む1価の置換基であり、 R^1 はアリール基、アラルキル基または炭素数1~6のアルキル基であり、a、b、c及びdはそれぞれ下記の範囲の繰り返し単位数である。

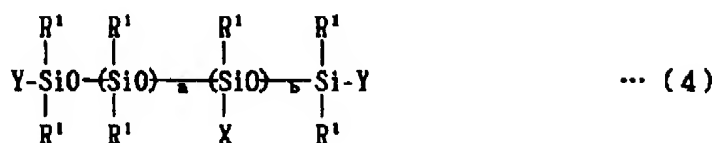
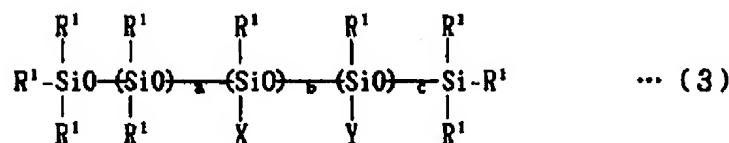
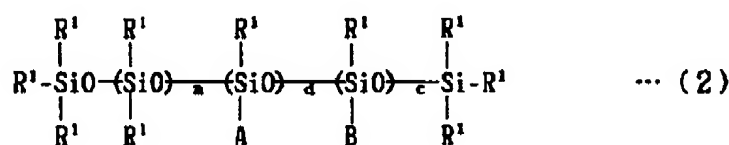
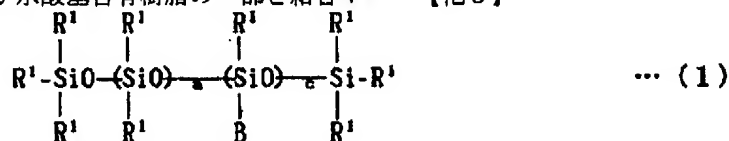
【0011】 $1 \leq a \leq 20$

$0.5 \leq b \leq 3$

$1 \leq c \leq 10$

$0 < d \leq 6$

なお、この塗料用樹脂組成物中においては、シリコーン化合物の一部または全部が水酸基含有樹脂の一部と結合*



【0014】これらのシリコーン化合物において、基Aは、下記の一般式(i)、(ii)及び(iii)で示される有機残基からなる群から選ばれた少なくとも1種の有機

*してシリコーン変性樹脂を形成していてもよい。

【0012】また、水酸基含有樹脂は、たとえば、水酸基価が20~300である。さらに、シリコーン化合物(A)と水酸基含有樹脂(B)との混合比率A:Bは、たとえば、重量比率で3:97~70:30である。以下、本発明を詳しく説明する。

シリコーン化合物

本発明で用いられるシリコーン化合物は、次の平均組成式(1)、(2)、(3)及び(4)で示されるものである。本発明では、これらのシリコーン化合物がそれぞれ単独で使用されてもよいし、2種以上併用されてもよい。

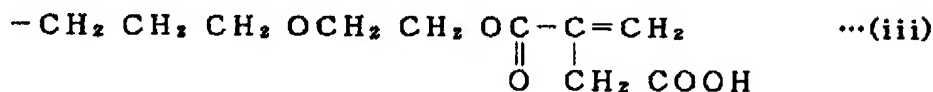
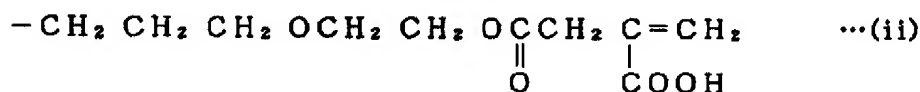
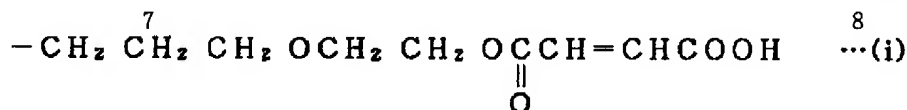
【0013】

【化5】

残基である。

【0015】

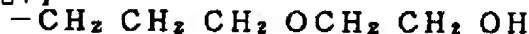
【化6】



【0016】また、基Bは、下記の化学式で示されるものである。

【0017】

【化7】



【0018】基Xは、3-アクリロキシプロピル基または3-メタクリロキシプロピル基である。また、基Yは、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 及び $-\text{NR}^2_2$ からなる群から選ばれた少なくとも1種の基を含む1価の置換基である。このような基Yは、直鎖状でもよく、また分岐していてもよい。なお、 R^2 は、水素を含む有機残基である。この有機残基は、特に限定されるものではないが、たとえば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基等のアルキル基である。なお、基X及び基Yは、それぞれ1種のシリコン化合物中に2種以上含まれていてもよい。

【0019】さらに、上述のシリコン化合物において、 R^1 は、アリール基（たとえば、フェニル基、ナフチル基等）、アラルキル基（たとえば、ノニルフェニル基等）または炭素数1～6のアルキル基である。工業的な観点によれば、 R^1 はメチル基またはフェニル基が好ましい。1種類のシリコン化合物中には、2種類以上の R^1 が含まれていてもよい。

【0020】上述のシリコン化合物を示す平均組成式(1)～(4)中、a、b、c及びdは、それぞれ次の範囲の繰り返し単位数である。

$$1 \leq a \leq 20$$

$$0.5 \leq b \leq 3$$

$$1 \leq c \leq 10$$

$$0 < d \leq 6$$

aが1未満の場合は、シリコン化合物による塗膜耐候性が生かされない。aが20を超える場合は、 α 、 β -エチレン性不飽和単量体との反応性や相溶性が低下する。bが0.5未満の場合は、シリコン化合物と α 、 β -エチレン性不飽和単量体との共重合割合が低下して未反応のシリコン化合物が残留しやすく、共重合樹脂

の物性が低下する恐れがある。bが3を超える場合及びdが6を超える場合は、シリコン化合物と α 、 β -エチレン性不飽和単量体との重合中において、系のゲル化が起こり、良好な造膜性が発揮されない。cが1未満の場合は、本発明の塗膜に十分な親水性を付与するのが困難になる。cが10を超える場合は、化合物の粘度が上昇し、 α 、 β -エチレン性不飽和単量体との反応性や相溶性が低下する。

【0021】前記平均組成式(1)、(2)、(3)及び(4)でそれぞれ示されるシリコン化合物は、繰り返し単位がブロック状、ランダム状または交互状のいずれに配列されたものでもよい。本発明で用いられるシリコン化合物は、次のように入手できる。

①平均組成式(1)で示されるシリコン化合物

このシリコン化合物は、市販されている。たとえば、信越化学工業株式会社製の“KR-9206”を平均組成式(1)で示されるシリコン化合物として利用することができる。

②平均組成式(2)で示されるシリコン化合物

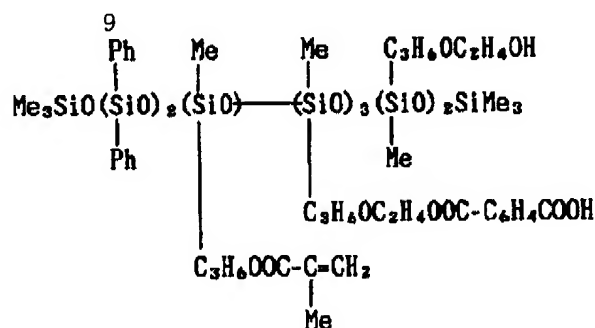
このシリコン化合物は、平均組成式(1)で示されるシリコン化合物に無水マレイン酸または無水イタコン酸を反応させることにより合成できる。具体的には、平均組成式(1)で示されるシリコン化合物に無水マレイン酸を作用すると、シリコン化合物の基Bの末端OH基と無水マレイン酸とがエステル化反応し、前記一般式(i)で示される基Aが導入されたシリコン化合物が得られる。また、平均組成式(1)で示されるシリコン化合物に対して無水イタコン酸を作用すると、同様にエステル化が起こり、前記一般式(ii)及び(iii)の基Aが導入されたシリコン化合物が入手できる。

③平均組成式(3)で示されるシリコン化合物

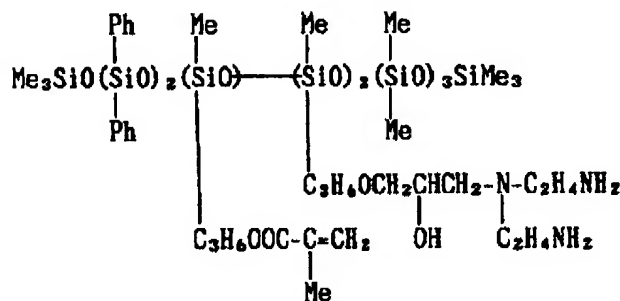
このシリコン化合物の具体例としては、たとえば、下記の構造式で示されるものが挙げられる。なお、この明細書中、構造式において、Meはメチル基、Phはフェニル基をそれぞれ示す。

【0022】

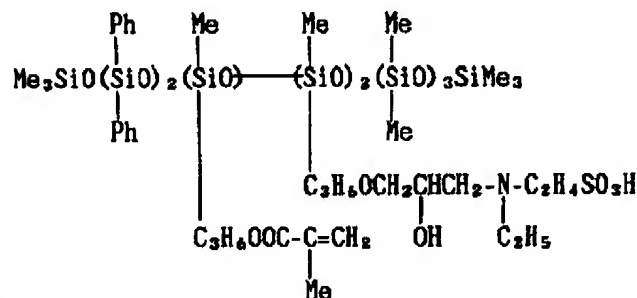
【化8】



... (a)



... (b)

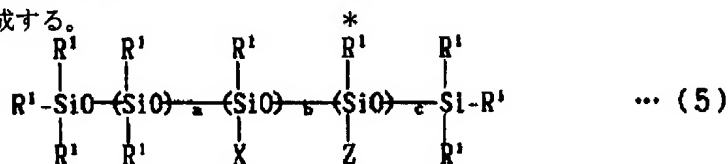


... (c)

【0023】この種のシリコン化合物は、次の経路を
 経て合成できる。まず、次の平均組成式(5)で示され
 るシリコン化合物を合成する。

* 【0024】

【化9】



... (5)

【0025】ただし、上記式(5)中、Xは3-アクリ
 ロキシプロピル基または3-メタクリロキシプロピル基
 であり、Zは3-グリシドキシプロピル基、2-

(3', 4'-エポキシシクロヘキシル)エチル基、3-
 (3', 4'-エポキシシクロヘキシル)エチル基、3-
 (2'-ヒドロキシエトキシ)プロキル基及び3-(4'-
 (3', 3'-ヒドロキシメチル)ブトキシ)プロピル基からなる群から選
 ばれた少なくとも1種の基であり、R¹はアリール基、
 アラルキル基または炭素数1~6のアルキル基であり、
 a、b及びcはそれぞれ下記の範囲の繰り返し単位数で
 ある。)

$$1 \leq a \leq 20$$

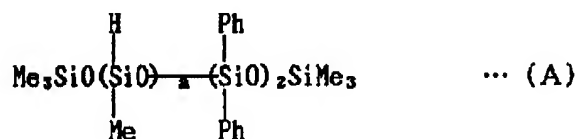
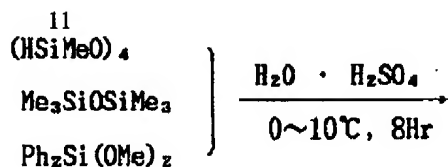
$$0.5 \leq b \leq 3$$

$$1 \leq c \leq 10$$

このシリコン化合物は、フェニルメチルヒドロジェ
 ンポリシロキサンと有機官能性基含有アルケンとのヒド
 ロシリル化反応により合成できる。ここで、フェニルメ
 チルヒドロジェンポリシロキサンは、たとえば次の反
 応(A)により合成できる。

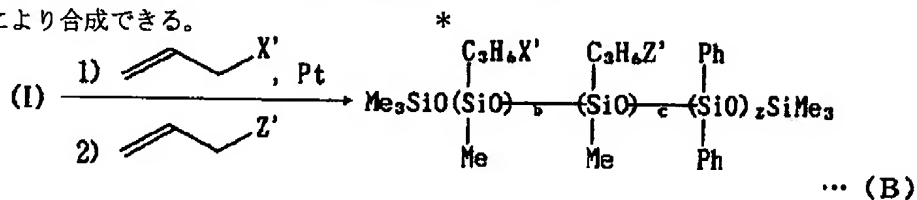
【0026】

【化10】

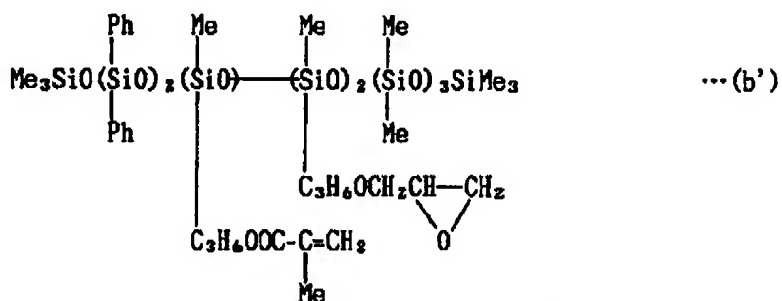
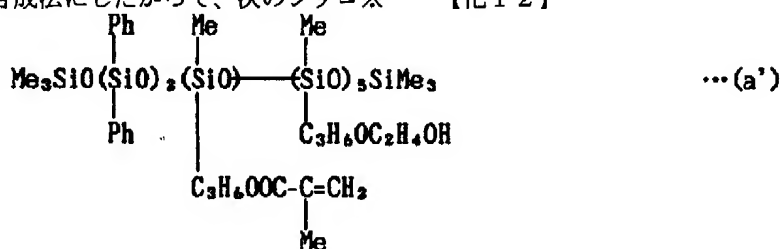


(I)

【0027】そして、目的のシリコン化合物は、フェニルメチルヒドロジェンポリシロキサンからたとえば次の反応 (B) により合成できる。



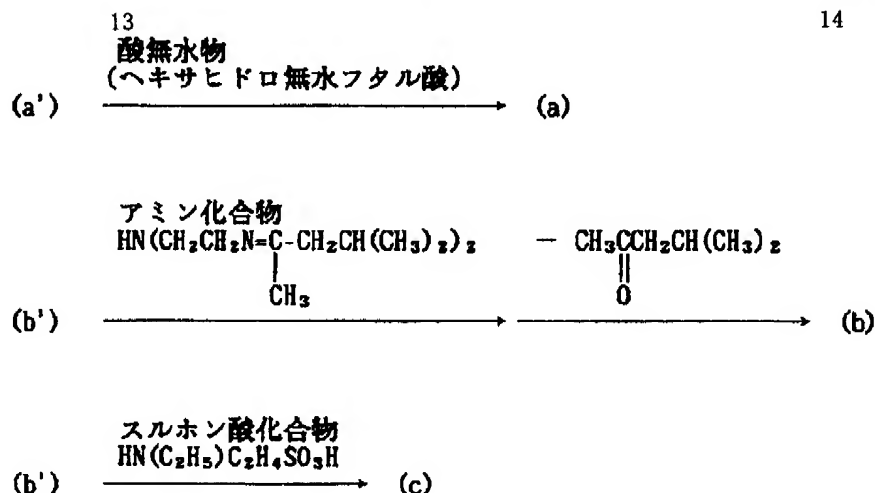
【0029】先に挙げた平均組成式 (3) で示されるシリコン化合物の具体例 (a)、(b)、(c) を合成する場合には、上述の合成法にしたがって、次のシリコン化合物 (a')、(b') を合成する。



【0031】そして、これらのシリコン化合物 (a')、(b') を酸無水物、アミン化合物またはスルホン酸化合物を用いて変性すると、目的のシリコン化合物 (a)、(b)、(c) が得られる。具体的には、次の通りである。

【0032】

【化13】



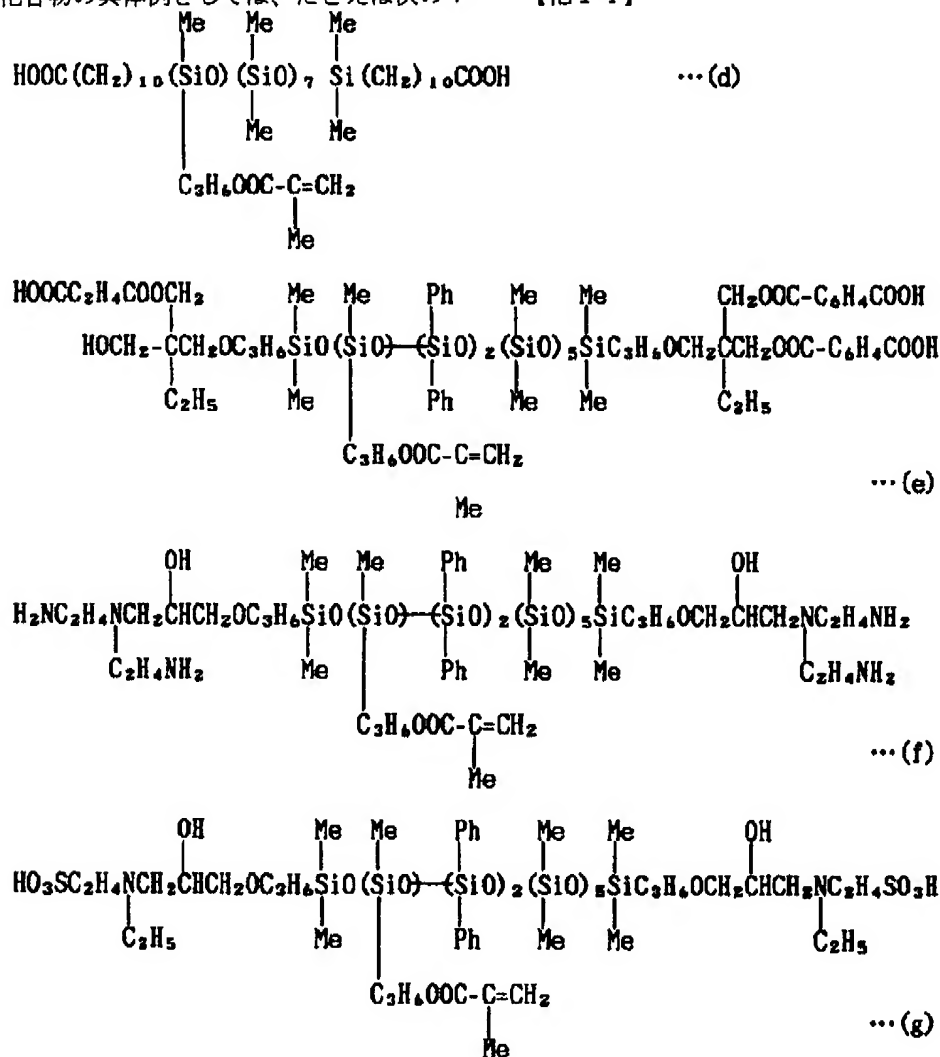
【0033】④平均組成式(4)で示されるシリコーン *ものが挙げられる。

化合物

【0034】

このシリコーン化合物の具体例としては、たとえば次の*

【化14】

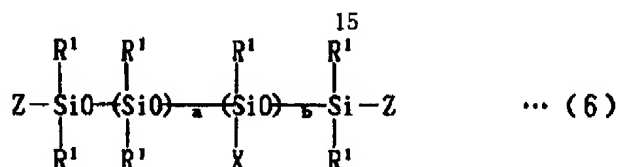


【0035】このシリコーン化合物は、次の経路を経て合成できる。まず、次の平均組成式(6)で示されるシリコーン化合物を合成する。なお、式中のX、Z、

R^1 、a、bは平均組成式(5)の場合と同じである。

【0036】

【化15】

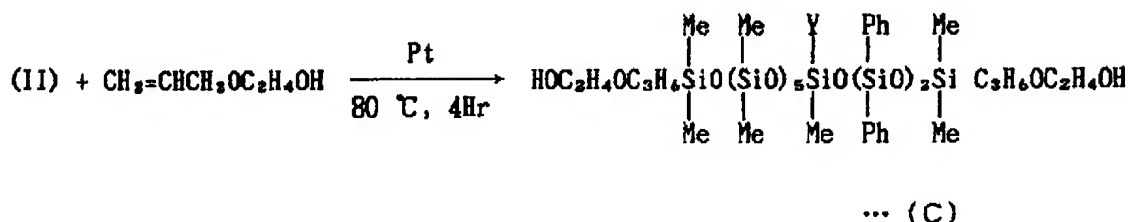
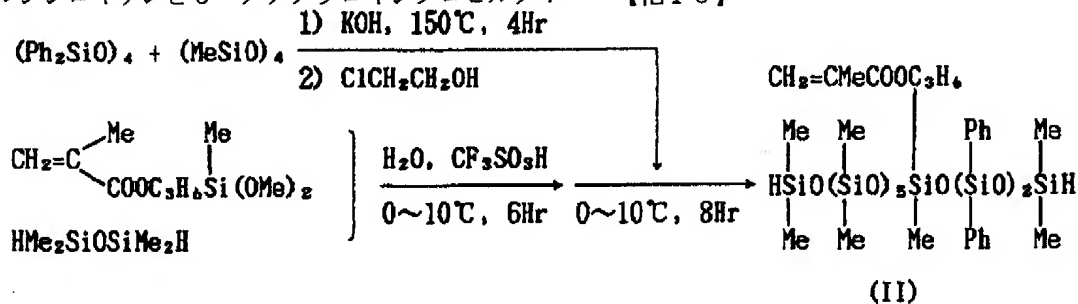


【0037】このシリコン化合物は、たとえば、テトラメチルジシロキサンと3-メタクリロキシプロピルメ*

*チルジメトキシシランと水とを酸触媒を用いて反応したものと、オクタメチルシクロテトラシロキサンとオクタフェニルシクロテトラシロキサンのアルカリ平衡化物とからトリフルオロメタンスルホン酸平衡化反応により合成できる。この合成経路は、次の(C)の通りである。

【0038】

【化16】

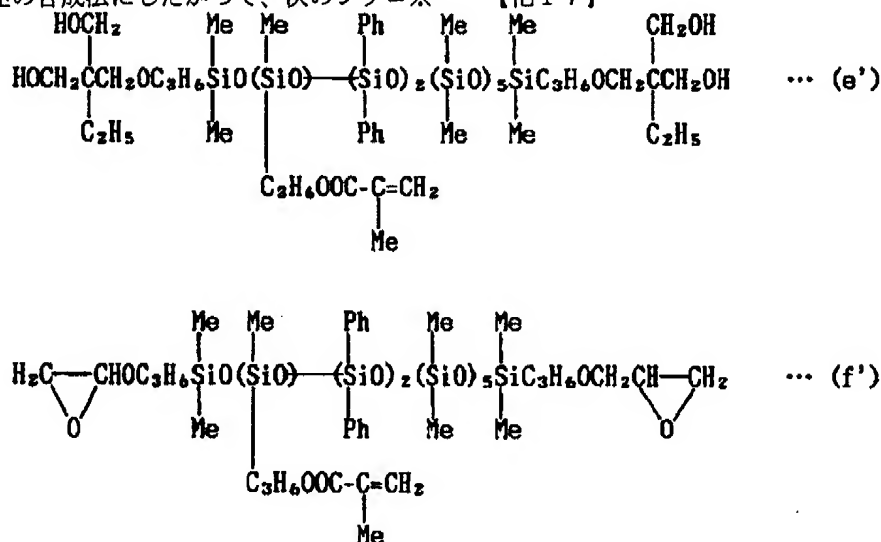


【0039】先に挙げた平均組成式(4)で示されるシリコン化合物の具体例(e)、(f)、(g)を合成する場合には、上述の合成法にしたがって、次のシリコ※

※ー化合物(e')、(f')を合成する。

【0040】

【化17】

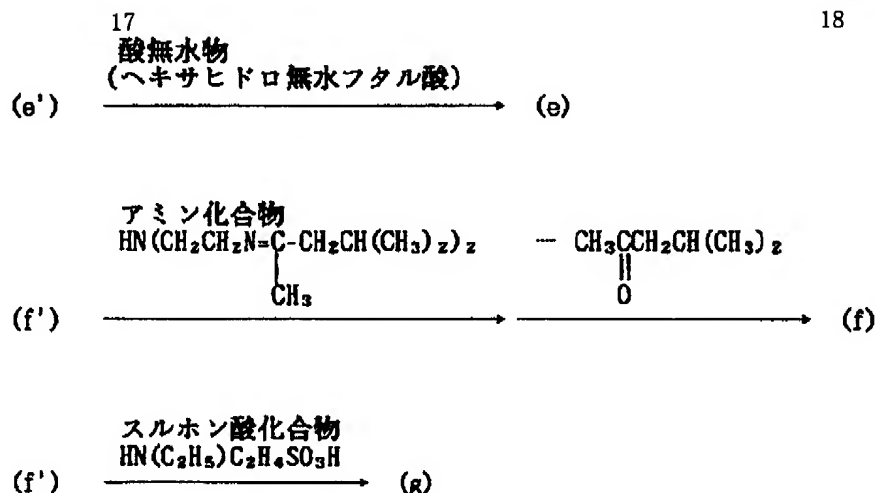


【0041】そして、これらのシリコン化合物(e')、(f')を酸無水物、アミン化合物またはスルホン酸化合物を用いて変性すると、目的のシリコン化合物(e)、(f)、(g)が得られる。具体的に

は、次の通りである。

【0042】

【化18】



【0043】なお、先に挙げた平均組成式(4)で示されるシリコン化合物の具体例(d)は、平均組成式(6)で示されるシリコン化合物の合成経路(C)において、化合物(II)に対して次のアリル化合物を付加することにより合成できる。

【0044】

【化19】



【0045】本発明で用いられる上述のシリコン化合物は、数平均分子量が200~100,000、好ましくは500~20,000である。数平均分子量が200未満の場合は、機械的強度が十分な塗膜を形成するのが困難である。逆に、数平均分子量が100,000を超えると、水酸基含有樹脂及び架橋剤との相溶性が低下し、十分な硬化塗膜が得にくくなる。なお、数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)による値である。

水酸基含有樹脂

本発明で用いられる水酸基含有樹脂は、水酸基を含む樹脂であれば特に制限なくあらゆる種類の樹脂が使用可能である。水酸基を有する代表的な樹脂としては、アクリル樹脂、アルキド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、アミノプラスト樹脂、アクリル変性アルキド樹脂、アクリル変性ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂が例示できる。

【0046】本発明で用いられる水酸基含有樹脂のうち特に好ましいものは、水酸基価が20~300、さらに好ましくは30~100のものである。水酸基価が20未満の場合は、水酸基含有樹脂が架橋剤と十分に反応せず、機械的物性が低下する。また、水酸基価が300を超える場合は、水酸基含有樹脂及び架橋剤との相溶性が悪化し、十分な硬化塗膜が得られず、問題が生じる。

架橋剤

本発明で用いられる架橋剤は、シリコン化合物同士、水酸基含有樹脂同士、あるいはシリコン化合物と水酸基含有樹脂とを架橋させるためのものである。

【0047】本発明では、水酸基と反応し得る官能基を分子中に有する化合物であれば特に制限なく架橋剤として用いることができる。具体的には、ポリイソシアネート化合物、メラミンホルムアルデヒド樹脂、二塩基酸無水物等が用いられる。この種の架橋剤は、それに含まれる官能基が上述のシリコン化合物及び上述の水酸基含有樹脂に含まれる水酸基と室温下あるいは加熱下で反応して3次元架橋し、塗膜の機械的強度を向上させる。

【0048】なお、架橋剤として親水性セグメントを有するものを用いると、塗膜の耐汚染性がさらに向上する。親水性セグメントを有する架橋剤としては、たとえば大日本インキ化学工業株式会社製のポリエチレングリコール変性イソシアネート“N2-753”が例示できる。

樹脂組成物

本発明の塗料用樹脂組成物は、上述のシリコン化合物と水酸基含有樹脂と架橋剤とを含んでいる。ここで、上述のシリコン化合物及び水酸基含有樹脂が有する官能基の一部もしくは全部は塩を形成している必要がある。すなわち、シリコン化合物と水酸基含有樹脂に含まれる酸性官能基または塩基性官能基の一部もしくは全部が塩を形成している必要がある。塩を形成するための手法の代表例としては、シリコン化合物及び水酸基含有樹脂を酸またはアルカリを用いて中和する手法が挙げられる。また、水酸基含有樹脂の場合は、それを合成する段階でたとえばスチレンスルホン酸ナトリウムのような塩構造を有する単量体を同時に共重合することにより水酸基含有樹脂中に塩構造を形成することもできる。

【0049】本発明の樹脂組成物では、上述のシリコン化合物(A)と水酸基含有樹脂(B)との混合比率A:Bを重量比率で3:97~70:30となるよう設定する。なお、両者のより好ましい混合比率は、5:95~40:60である。シリコン化合物の混合比率が3未満の場合は、シリコン化合物の特性が充分に発揮されず、たとえば塗膜の耐候性が低下する。逆に、シリコン化合物の混合比率が70を超えると、シリコン

化合物と水酸基含有樹脂との相溶性が低下し、塗膜硬度の低下や耐汚染性の低下を引き起こす。

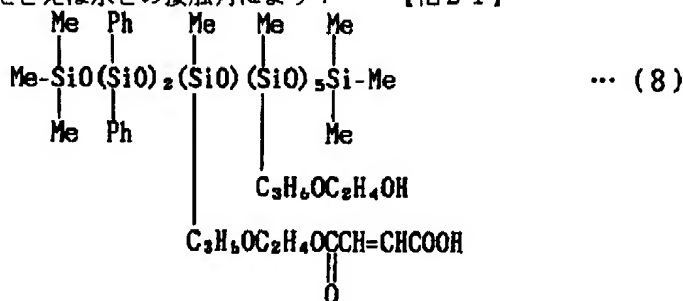
【0050】架橋剤の添加量は、上述の架橋反応が進行するために必要な量に設定される。この量は、特に限定されるものではないが、通常はシリコン化合物と水酸基含有樹脂との混合物に対して10～30重量%である。本発明の樹脂組成物においては、上述のシリコン化合物は、その一部または全部が上述の水酸基含有樹脂の一部と結合してシリコン変性樹脂を形成していてもよい。この場合は、塗膜の耐候性がより高まるので好ましい。シリコン化合物と水酸基含有樹脂とを結合させる方法としては、特に限定はされないが、たとえば、水酸基含有樹脂の合成中にシリコン化合物を添加して水酸基含有樹脂をシリコン化合物により変性する方法が挙げられる。その他、ポリウレタン樹脂、メラミンホルムアルデヒド樹脂、二塩基酸無水物等を添加することにより、シリコン化合物と水酸基含有樹脂とを結合させる方法等も採用しうる。

塗料用樹脂組成物の利用

本発明の塗料用樹脂組成物は、たとえば着色顔料、体質顔料、必要な溶剤及び一般的な添加剤と混合されて塗料として用いられる。この塗料は、たとえば建築物の外壁用塗料として利用できる。

【0051】

【作用】本発明の樹脂組成物を含む塗料からなる塗膜は、シリコン化合物と水酸基含有樹脂の少なくとも一部に形成された塩構造のために表面が適度な親水性を有している。この親水性を、たとえば水との接触角により*



【0056】製造例2（シリコン変性アクリル樹脂溶液の合成）

製造例1で得られたシリコン化合物溶液40部とキシロール70部とを含み且つ110℃に保たれた反応液中に、メタクリル酸10部、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル20部、メタクリル酸2-エチルヘキシル25部、メタクリル酸t-ブチル25部及びt-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート2部を含む混合溶液を3時間かけて滴下した。これを1時間熟成した後に、さらにt-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート0.5部とキシロール30部とを30分かけて滴下し、2時間熟成した。この結果、シリコン変性アクリル樹脂溶液が得られた。この溶液に含まれるシリコン変性

* 評価すると、通常65°以下である。したがって、この塗膜は、付着した汚れが水により容易に除去され得るので、耐汚染性が高い。しかも、この塗膜は、樹脂成分がシリコン化合物を含んでいるため、耐候性、耐久性及び可撓性等の一般的な塗膜特性も同時に具備している。

【0052】

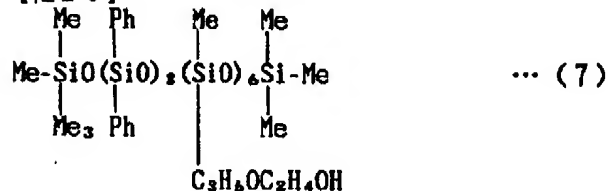
【実施例】以下において、“部”は、重量部を示している。

製造例1（シリコン化合物の合成）

次の平均組成式（7）で示されるシリコン化合物40部、キシロール44部、無水マレイン酸4部及びジブチル錫オキサイド0.5部を100℃で1時間反応させた。反応の追跡は赤外線吸収スペクトル（IR）測定により行い、これにより反応の完了を確認した。

【0053】

【化20】



【0054】ここでは、次の平均組成式（8）で示されるシリコン化合物溶液が得られた。このシリコン化合物は、上述の平均組成式（2）で示されるシリコン化合物に相当する。

【0055】

【化21】

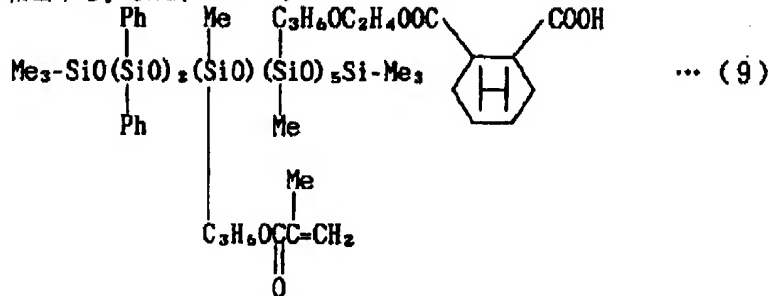
アクリル樹脂は、シリコン化合物と水酸基含有樹脂とが結合したものに相当する。また、このシリコン変性アクリル樹脂のアクリル樹脂部分の水酸基価は86であった。

製造例3（シリコン変性アクリル樹脂溶液の合成）

下記の平均組成式（9）で示されるシリコン化合物20部とキシロール70部とを含み且つ110℃に保たれた反応液中に、メタクリル酸10部、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル20部、メタクリル酸2-エチルヘキシル25部、メタクリル酸t-ブチル25部及びt-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート2部を含む混合溶液を3時間かけて滴下した。これを1時間熟成し、その後t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート

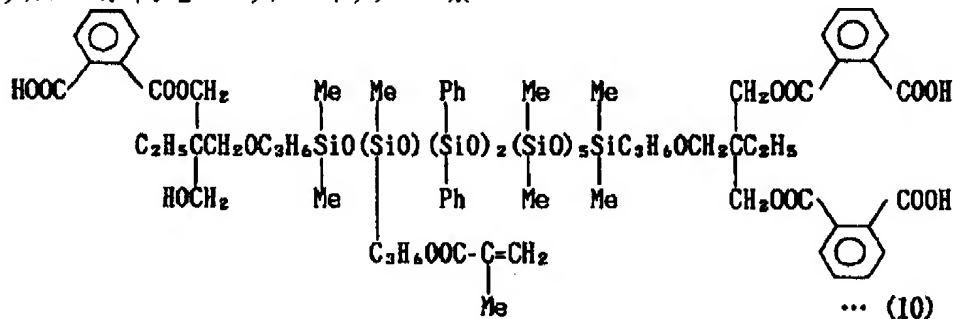
21

0.5部とキシロール30部とを30分かけてさらに滴下し、2時間熟成した。この結果、シリコン変性アクリル樹脂溶液が得られた。この溶液に含まれるシリコン変性アクリル樹脂は、シリコン化合物と水酸基含有樹脂とが結合したものに相当する。また、このシリコン*



【0058】製造例4（シリコン変性アクリル樹脂溶液の合成）

下記の平均組成式(10)で示されるシリコン化合物20部とキシロール70部とを含み且つ110℃に保たれた反応液中に、メタクリル酸10部、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル20部、メタクリル酸2-エチルヘキシル25部、メタクリル酸t-ブチル25部及びt-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート2部を含む混合溶液を3時間かけて滴下した。これを1時間熟成させた後、t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート※



【0060】製造例5（シリコン変性アクリル樹脂溶液の合成）

製造例1で得られたシリコン化合物溶液38部、製造例3で用いた平均組成式(9)で示されるシリコン化合物1部及びキシロール71部を含み且つ110℃に保たれた反応液中に、メタクリル酸10部、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル20部、メタクリル酸2-エチルヘキシル25部、メタクリル酸t-ブチル25部及びt-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート2部を含む混合溶液を3時間かけて滴下した。これを1時間熟成した後に、t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート0.5部とキシロール30部とを30分かけてさらに滴下した。これを2時間熟成したところ、シリコン変性アクリル樹脂溶液が得られた。この溶液に含まれるシリコン変性アクリル樹脂は、シリコン化合物と水酸基含有樹脂とが結合したものに相当する。また、この

22

*ン変性アクリル樹脂のアクリル樹脂部分の水酸基価は86であった。

【0057】

【化22】

※ト0.5部とキシロール30部とを30分かけて滴下した。これをさらに2時間熟成したところ、シリコン変性アクリル樹脂溶液が得られた。この溶液に含まれるシリコン変性アクリル樹脂は、シリコン化合物と水酸基含有樹脂とが結合したものに相当する。また、このシリコン変性アクリル樹脂のアクリル樹脂部分の水酸基価は86であった。

【0059】

【化23】

シリコン変性アクリル樹脂のアクリル樹脂部分の水酸基価は86であった。

製造例6（ナトリウム塩含有シリコン変性アクリル樹脂溶液の合成）

製造例2で合成したシリコン変性アクリル樹脂溶液200部を水酸化ナトリウムの40重量%エタノール性溶液11部と混合した。この混合溶液の溶剤を減圧留去し、残渣をキシロール50部とメチルイソブチルケトン50部とに溶解し、ナトリウム塩含有シリコン変性アクリル樹脂溶液を得た。

製造例7（ナトリウム塩含有シリコン変性アクリル樹脂溶液の合成）

製造例3で合成したシリコン変性アクリル樹脂溶液200部を製造例6と同様に処理し、ナトリウム塩含有シリコン変性アクリル樹脂溶液を得た。

製造例8（ナトリウム塩含有シリコン変性アクリル樹脂溶液の合成）

脂溶液の合成)

製造例 4 で合成したシリコーン変性アクリル樹脂溶液 200 部を製造例 6 と同様に処理し、ナトリウム塩含有シリコーン変性アクリル樹脂溶液を得た。

製造例 9 (ナトリウム塩含有シリコーン変性アクリル樹脂溶液の合成)

製造例 5 で合成したシリコーン変性アクリル樹脂溶液 200 部を製造例 6 と同様に処理し、ナトリウム塩含有シリコーン変性アクリル樹脂溶液を得た。

製造例 10 (カリウム塩含有シリコーン変性アクリル樹脂溶液の合成)

製造例 2 で合成したシリコーン変性アクリル樹脂溶液 200 部を水酸化カリウムの 25 重量%エタノール性溶液 26 部と混合した。この混合溶液の溶剤を減圧留去し、残渣をキシロール 50 部とメチルイソブチルケトン 50 部との混合溶媒に溶解し、カリウム塩含有シリコーン変性アクリル樹脂溶液を得た。

製造例 11 (カリウム塩含有シリコーン変性アクリル樹脂溶液の合成)

製造例 3 で合成したシリコーン変性アクリル樹脂溶液 200 部を製造例 10 と同様に処理し、カリウム塩含有シリコーン変性アクリル樹脂溶液を得た。

製造例 12 (カリウム塩含有シリコーン変性アクリル樹脂溶液の合成)

製造例 4 で合成したシリコーン変性アクリル樹脂溶液 200 部を製造例 10 と同様に処理し、カリウム塩含有シリコーン変性アクリル樹脂溶液を得た。

製造例 13 (カリウム塩含有シリコーン変性アクリル樹脂溶液の合成)

製造例 5 で合成したシリコーン変性アクリル樹脂溶液 200 部を製造例 10 と同様に処理し、カリウム塩含有シリコーン変性アクリル樹脂溶液を得た。

製造例 14 (リチウム塩含有シリコーン変性アクリル樹脂溶液の合成)

製造例 2 で合成したシリコーン変性アクリル樹脂溶液 200 部を水酸化リチウムの 25 重量%エタノール性溶液 11 部と混合した。この混合溶液の溶剤を減圧留去し、残渣をキシロール 50 部とメチルイソブチルケトン 50 部との混合溶媒に溶解し、リチウム塩含有シリコーン変性アクリル樹脂溶液を得た。

製造例 15 (リチウム塩含有シリコーン変性アクリル樹脂溶液の合成)

製造例 3 で合成したシリコーン変性アクリル樹脂溶液 200 部を製造例 14 と同様に処理し、リチウム塩含有シリコーン変性アクリル樹脂溶液を得た。

製造例 16 (リチウム塩含有シリコーン変性アクリル樹脂溶液の合成)

製造例 4 で合成したシリコーン変性アクリル樹脂溶液 200 部を製造例 14 と同様に処理し、リチウム塩含有シリコーン変性アクリル樹脂溶液を得た。

製造例 17 (リチウム塩含有シリコーン変性アクリル樹脂溶液の合成)

製造例 5 で合成したシリコーン変性アクリル樹脂溶液 200 部を製造例 14 と同様に処理し、リチウム塩含有シリコーン変性アクリル樹脂溶液を得た。

製造例 18 (トリエチルアミン塩含有シリコーン変性アクリル樹脂溶液の合成)

製造例 2 で合成したシリコーン変性アクリル樹脂溶液 200 部をトリエチルアミンの 25 重量%エタノール性溶液 47 部と混合した。この混合溶液の溶剤を減圧留去し、残渣をキシロール 50 部とメチルイソブチルケトン 50 部との混合溶媒に溶解し、トリエチルアミン塩含有シリコーン変性アクリル樹脂溶液を得た。

製造例 19 (トリエチルアミン塩含有シリコーン変性アクリル樹脂溶液の合成)

製造例 3 で合成したシリコーン変性アクリル樹脂溶液 200 部を製造例 18 と同様に処理し、トリエチルアミン塩含有シリコーン変性アクリル樹脂溶液を得た。

製造例 20 (トリエチルアミン塩含有シリコーン変性アクリル樹脂溶液の合成)

製造例 4 で合成したシリコーン変性アクリル樹脂溶液 200 部を製造例 18 と同様に処理し、トリエチルアミン塩含有シリコーン変性アクリル樹脂溶液を得た。

製造例 21 (トリエチルアミン塩含有シリコーン変性アクリル樹脂溶液の合成)

製造例 5 で合成したシリコーン変性アクリル樹脂溶液 200 部を製造例 18 と同様に処理し、トリエチルアミン塩含有シリコーン変性アクリル樹脂溶液を得た。

製造例 22 (アクリル樹脂溶液の合成)

キシロール 70 部を含み且つ 110℃に保たれた反応液中に、メタクリル酸 10 部、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル 20 部、メタクリル酸 2-エチルヘキシル 25 部、メタクリル酸 t-ブチル 25 部及び t-ブチルパーオキシ 2-エチルヘキサノエート 2 部を含む混合溶液を 3 時間かけて滴下した。これを 1 時間熟成した後、さらに t-ブチルパーオキシ 2-エチルヘキサノエート 0.5 部とキシロール 30 部とを 30 分間かけて滴下し、2 時間熟成した。その後、前述の平均組成式 (7) で示されるシリコーン化合物 20 部を添加することにより、アクリル樹脂溶液を得た。

製造例 23 (ナトリウム塩含有アクリル樹脂溶液の合成)

製造例 22 で合成したアクリル樹脂溶液 200 部を製造例 6 と同様に処理することにより、ナトリウム塩含有アクリル樹脂溶液を得た。

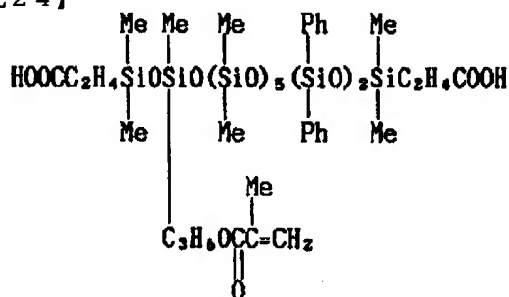
製造例 24 (シリコーン変性アクリル樹脂溶液の合成)

下記の平均組成式で示されるシリコーン化合物 20 部とキシロール 70 部を含み且つ 110℃に保たれた反応液中に、メタクリル酸 8 部、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル 20 部、メタクリル酸 2-エチルヘキシル 27

部、メタクリル酸 α -ブチル 2.5 部及び α -ブチルパーオキシ 2-エチルヘキサノエート 2 部を含む混合溶液を 3 時間かけて滴下した。これを 1 時間熟成した後、さらに α -ブチルパーオキシ 2-エチルヘキサノエート 0.5 部とキシロール 3.0 部とを 3.0 分かけて滴下し、2 時間熟成した。この結果、シリコン変性アクリル樹脂溶液が得られた。この溶液に含まれるシリコン変性アクリル樹脂は、シリコン化合物と水酸基含有樹脂とが結合したものに相当する。

【0061】

【化 24】



【0062】製造例 25 (ナトリウム塩含有シリコン変性アクリル樹脂溶液の合成)

製造例 24 で合成したシリコン変性アクリル樹脂溶液 2.0 部を製造例 6 と同様に処理することにより、ナトリウム塩含有シリコン変性アクリル樹脂溶液を得た。

製造例 26 (水酸基含有アクリル樹脂とシリコン変性アクリル樹脂との混合溶液の合成)

キシロール 7.0 部を含み且つ 110℃ に保たれた反応液中に、メタクリル酸 1.0 部、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル 2.0 部、メタクリル酸 2-エチルヘキシル 2.5 部、メタクリル酸 α -ブチル 2.5 部及び α -ブチルパーオキシ 2-エチルヘキサノエート 2 部を含む混合溶液を 3 時間かけて滴下した。これを 1 時間熟成した後、さらに α -ブチルパーオキシ 2-エチルヘキサノエート 0.5 部とキシロール 3.0 部とを 3.0 分かけて滴下し、2 時間熟成した。その後、製造例 2 で合成したシリコン変性アクリル樹脂溶液 1.0 部を添加することにより、水酸基含有アクリル樹脂とシリコン変性アクリル樹脂との混合溶液を得た。

製造例 27 (ナトリウム塩含有水酸基含有アクリル樹脂とナトリウム塩含有シリコン変性アクリル樹脂との混合溶液の合成)

製造例 26 で合成した水酸基含有アクリル樹脂とシリコン変性アクリル樹脂との混合溶液を製造例 6 と同様に処理することにより、ナトリウム塩含有水酸基含有アクリル樹脂とナトリウム塩含有シリコン変性アクリル樹脂との混合溶液を得た。

製造例 28 (シリコン化合物と水酸基含有アクリル樹脂とシリコン変性アクリル樹脂との混合溶液の合成)

キシロール 7.0 部を含み且つ 110℃ に保たれた反応液

中に、メタクリル酸 1.0 部、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル 2.0 部、メタクリル酸 2-エチルヘキシル 2.5 部、メタクリル酸 α -ブチル 2.5 部及び α -ブチルパーオキシ 2-エチルヘキサノエート 2 部を含む混合溶液を 3 時間かけて滴下した。これを 1 時間熟成した後、さらに α -ブチルパーオキシ 2-エチルヘキサノエート 0.5 部とキシロール 3.0 部とを 3.0 分かけて滴下し、2 時間熟成した。その後、製造例 2 で合成したシリコン変性アクリル樹脂溶液 1.0 部と前述の平均組成式 (7) で示されるシリコン化合物 2.0 部とを添加することにより、シリコン化合物と水酸基含有アクリル樹脂とシリコン変性アクリル樹脂との混合溶液を得た。

製造例 29 (シリコン化合物とナトリウム塩含有水酸基含有アクリル樹脂とナトリウム塩含有シリコン変性アクリル樹脂との混合溶液の合成)

製造例 28 で合成したシリコン化合物と水酸基含有アクリル樹脂とシリコン変性アクリル樹脂との混合溶液を製造例 6 と同様に処理することにより、シリコン化合物とナトリウム塩含有水酸基含有アクリル樹脂とナトリウム塩含有シリコン変性アクリル樹脂との混合溶液を得た。

実施例 1~16

製造例 6~21 で合成した金属塩含有シリコン変性アクリル樹脂またはアミン塩含有シリコン変性アクリル樹脂 1.8 部と、大日本インキ化学工業株式会社製のウレタン樹脂架橋剤 “DN-950” 4 部とを混合して塗料用樹脂組成物を調製した。これにキシロール 4 部をさらに加えて塗料を作成し、この塗料をガラス板上に塗布して室温で 1 週間放置し、架橋塗膜を得た。

実施例 17

製造例 23 で合成したナトリウム塩含有アクリル樹脂 1.8 部及び大日本インキ化学工業株式会社製のウレタン樹脂架橋剤 “DN-950” 4 部を混合して塗料用樹脂組成物を調製した。これにキシロール 4 部をさらに加えて塗料を作成し、この塗料をガラス板上に塗布して室温で 1 週間放置し、架橋塗膜を得た。

実施例 18

製造例 25 で合成したナトリウム塩含有シリコン変性アクリル樹脂 1.8 部及び大日本インキ化学工業株式会社製のウレタン樹脂架橋剤 “DN-950” 4 部を混合して塗料用樹脂組成物を調製した。これにキシロール 4 部をさらに加えて塗料を作成し、この塗料をガラス板上に塗布して室温で 1 週間放置し、架橋塗膜を得た。

実施例 19

製造例 27 で合成したナトリウム塩含有水酸基含有アクリル樹脂とナトリウム塩含有シリコン変性アクリル樹脂との混合溶液 1.8 部及び大日本インキ化学工業株式会社製のウレタン樹脂架橋剤 “DN-950” 4 部を混合して塗料用樹脂組成物を調製した。これにキシロール 4 部をさらに加えて塗料を作成し、この塗料をガラス板上

に塗布して室温で1週間放置し、架橋塗膜を得た。

実施例20

製造例29で合成したシリコン化合物とナトリウム塩含有水酸基含有アクリル樹脂とナトリウム塩含有シリコン変性アクリル樹脂との混合溶液18部及び大日本インキ化学工業株式会社製のウレタン樹脂架橋剤“DN-950”4部を混合して塗料用樹脂組成物を調製した。これにキシロール4部をさらに加えて塗料を作成し、この塗料をガラス板上に塗布して室温で1週間放置し、架橋塗膜を得た。

比較例1～4

製造例2～5で合成したシリコン変性アクリル樹脂を用いて実施例と同様に架橋塗膜を得た。

試験

実施例及び比較例で得られた架橋塗膜について、ラビング試験、水に対する接触角測定、耐汚染性試験及び促進耐候性試験を実施した。試験方法及び測定方法は次の通りである。結果を表1に示す。

〔ラビング試験〕常法により、塗膜にキシロールを往復100回ラビングし、その後の塗膜表面の状況を目視で評価した。評価の基準は次の通りである。

◎：異常なし。

○：ほとんど異常なし。

△：塗膜表面が若干白濁。

×：塗膜表面が白濁。

*

*〔水に対する接触角〕室温で塗膜に0.2ccの水滴を滴下し、その1分後に水滴と塗膜との接触角を測定した。

〔耐汚染性試験〕日本ペイント株式会社寝屋川事業所曝露試験場において、平成3年3月から平成5年3月までの2年間で試験塗膜の汚染状況を調べた。汚染の程度は、色差計を用いてΔE値の最大値と平均値とを求めることにより評価した。評価の基準は次の通りである。

◎：汚れていない。

10 ○：ほとんど汚れていない。

△：若干汚れが目立つ。

×：汚れている。

××：汚れが著しい。

〔促進耐候性試験〕サンシャインウェザオメーターで2000時間照射し、塗面の状態を目視評価すると共に、60度鏡面光沢を測定し、試験開始時の光沢に対する照射後の光沢保持率(%)を求めた。目視評価の判断基準は下記の通りとした。

◎：異常無し。

20 ○：ほとんど異常無し。

△：一部分チョーキング。

×：チョーキングが著しい。

【0063】

【表1】

	実 施 例																				比 較 例			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	1	2	3	4
製造例 No.	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	23	25	27	29	2	3	4	5
ラビング試験	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	◎
水接触角(°)	58	57	55	60	57	54	58	58	56	55	58	55	58	60	60	59	58	56	62	60	88	86	89	91
耐汚染性試験	◎	○	◎	△	○	○	△	△	◎	○	○	○	△	△	△	△	◎	○	○	○	XX	XX	XX	XX
促進耐候性試験	光沢保持率(%)																							
	塗面状態																							
促進耐候性試験	88	87	90	84	87	87	85	84	88	86	86	85	82	82	83	83	88	84	83	83	78	75	73	75
	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△

【0064】

【発明の効果】本発明の塗料用樹脂組成物は、上述のシリコン化合物と水酸基含有樹脂と架橋剤とを含み、しかもシリコン化合物及び水酸基含有樹脂の少なくとも※40

※1つはそれに含まれる官能基の少なくとも一部が塩を形成しているので、耐候性等の一般的に要求される塗膜特性を維持しつつ、耐汚染性が改善された塗膜を形成できる。

フロントページの続き

(72)発明者 西村 好郎

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内